

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭57-2334

⑫ Int. Cl.³
C 08 G 63/62

識別記号

庁内整理番号
6505-4J

⑬ 公開 昭和57年(1982)1月7日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 芳香族ポリカーボネートの製造方法

⑮ 特 願 昭56-63530

⑯ 出 願 昭56(1981)4月28日

優先権主張 ⑰ 1980年5月7日 ⑱ 西ドイツ
(DE) ⑲ P3017419.7⑳ 発 明 者 ハインリッヒ・クリム
ドイツ連邦共和国デー4150クレ
ーフエルト1ハイエンバウムシ
ユトラーセ65㉑ 発 明 者 ハンス・ヨーゼフ・ブイシユ
ドイツ連邦共和国デー4150クレーフエルト1ブランデンブルガ
ーシユトラーセ28

㉒ 発 明 者 ハンス・ルードルフ

ドイツ連邦共和国デー4150クレ
ーフエルト1ハイドンシユトラ
ーセ9㉓ 出 願 人 バイエル・アクチエンゲゼルシ
ヤフトドイツ連邦共和国レーフェルク
ーゼン(番地なし)

㉔ 代 理 人 弁理士 小田島平吉

明 細 書

1. 発明の名称

芳香族ポリカーボネートの製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 二価フェノール部とカルボン酸ジアルキルエ
ステルとのエステル交換反応による芳香族ポリカー
ボネートの製造方法において、

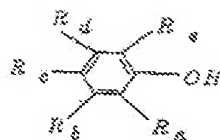
a) 有機メキシ化合物をよび

b) 一価フェノール

を存在させることを特徴とする方法。

2. 前記二価フェノール1モルあたり、前記一価
フェノール0.1〜1.0モルが存在する、特許請求の
範囲第1項記載の方法。3. 前記二価フェノール1モルあたり、一価フェ
ノール1〜5モルが存在する、特許請求の範囲第1
項記載の方法。

4. 前記一価フェノールが、一般式

式中、 $R_4 \sim R_8$ は、互いに独立に、水素、
炭素原子、メチル、エチル、シクロヘキシル基
またはフェニル基を示す、によつてあらわされる化合物である、特許請求の範
囲第1または第2または第3項記載の方法。5. 一価フェノールが、フェノール、 α -、 α -
または α -クレゾール、 α -、 α -、 α - α -
エノール、 α -、 α -、 α -エチルフェノール、2,6-ジメチルフェノール、 α -シクロヘキシル
フェノールおよび α -フェニルフェノールより成る
グループから選ばれる、特許請求の範囲第4項記載
の方法。6. 前記カルボン酸ジアルキルエステルがジメチ
ルカーボネートまたはジエチルカーボネートである、

特許請求の範囲第1項記載の方法。

7. 前記二価フェノールが、ビスフェノールA、
 8, 2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-プロ
 パン、1, 1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-
 シクロヘキサン、ビス-(4-ヒドロキシフェ
 ニル)-エーテルおよびビス-(4-ヒドロキシフェ
 ニル)-サルファイドより成るグループから選ばれ
 る、特許請求の範囲第1項記載の方法。

8. 特許請求の範囲第1項記載の方法で製造され、
 分子量が20000~180000であることを特
 徴とする、芳香族ポリカーボネート樹脂。

3. 発明の詳細な説明

本発明はポリカーボネートの製造方法ならびに
 くにエステル交換反応に関する。

本発明は、そのエステル交換反応が一価フェノ
 ールの存在下で実施されることを特徴とする方法であ
 つて、有機スズ化合物の存在下でジフェノール類

とカルボン酸ジアルキルエステル類とのエステル交
 換反応によつて、 \bar{M}_n (数値平均分子重) が、20
 000~180000、好ましくは50000~
 120000、の高分子量の芳香族ポリカーボネー
 トを製造する方法に関する。

エステル交換反応の触媒としての有機スズ化合物
 の存在下で、ジアルキルカーボネートとフェノール
 類とのエステル交換反応による芳香族カルボン酸エ
 ステルの製造は、DE-O.S. (ドイツ国特許公開)
 第2736062号によつて公知である。一価のフ
 エノール類の代りに、二価のフェノールを用い、こ
 うしてポリカーボネートを得ることが可能である
 (該ドイツ国特許公開の第6頁参照)。

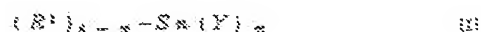
ジメチルカーボネート/メタノールおよびメタノ
 ールと共沸しかつメタノールと不混合しえない試薬と
 の混合物を用い、その反応の間にメタノール/共沸
 しうる試薬との混合物を蒸留で除くことによつて、

エステル交換反応触媒の存在下で、ジメチルカー
 ボネートとフェノール類とのエステル交換反応に
 よる、芳香族カルボン酸エステルの製造方法が、
 DE-O.S. (ドイツ国特許公開) 第273606
 2号によつて公知である。一価のフェノール類の
 代りに二価のフェノール類を用いることが可能で
 あり(該ドイツ国特許公開の第4頁参照)。また
 有機スズ化合物をそのエステル交換反応触媒とし
 て用いることも可能である。

フェノール類もしくはそのアルキルエステル類と
 アルキルカーボネートまたは環状カーボネートも
 しくはアリールアルキルカーボネートとの触媒の
 存在下におけるエステル交換反応による芳香族カル
 ボン酸エステルの製造方法が、DE-O.S. (ド
 イツ国特許公開) 第2328412号によつて公
 知である。多くの他の化合物ばかりでなく、四ハ
 ロゲン化スズもしくは四オキシスズ化合物が触媒

として利用可能である(該ドイツ国特許公開の第
 2頁参照)。そのフェノール類として二価のフェ
 ノールを用い、例えば分子量17000の高分子
 の芳香族カーボネートを得ることも可能である。

一般式(II)



式中、YはO-CO-R²、OR²またはOR²基を
 示し、さらに、R¹がC₁~C₁₀のアルキル基、
 C₆~C₁₀のアリール基またはC₁~C₁₀のアラ
 キル基を示し、

R¹はR²と同じ基性を有し、かつ

xは1~3の整数を示す。

によつてあらわされる有機スズ化合物、もしくは
 は炭素数1~12のアルキル基の付いたジアルキ
 ルスズ化合物、または一般式(III)



式中、 R^2 と R^3 とは互いに独立に R^1 と同じ意味を有し、

R^2 は R^1 と同じ意味を有するか、または OR^1 基を示し、

さらに R^3 は R^1 と同じ意味を有する、

によつてあらわされる有機エステル化合物、

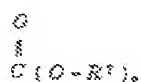
が本発明による方法にたとくに関連している。

本方法にたとくに関連する有機エステル化合物の例は：

ジエトキシジメチルエー、ジブトキシジメチルエー、ジイソオクタキシジメチルエー、ジメトキシジエチルエー、ジエトキシジエチルエー、ジブトキシジエチルエー、ジイソオクタキシジエチルエー、ジメトキシジブチルエー、ジエトキシジブチルエー、ジブトキシジブチルエー、ジフェノキシジブチルエー、トリエトキシメチルエー、トリブトキシメチルエー、トリイソオクタキシメチルエー、トリメトキシエチルエー、トリエトキシエチルエー

ルエー、トリブトキシエチルエー、トリイソオクタキシエチルエー、トリメトキシブチルエー、トリエトキシブチルエー、トリブトキシブチルエーおよびトリイソオクタキシブチルエー、さらに、ジメチルエーテル、ジエチルエーテルおよびジブチルエーテルである。

本発明に使用しうるジアルキルカーボネートは一般式(4)

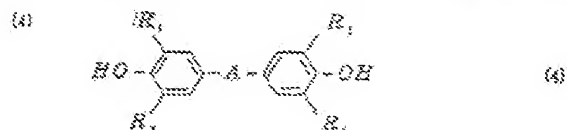


式中、 R^1 は $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル基を示す、
によつてあらわされる化合物である。

より高級なアルコールのジアルキルカーボネートも本発明による反応の出発物質として適合するが、酸素を含まない方法で得やすいと事実上そのエステル交換反応速度がより大きいという二つの事実から、ジメチルカーボネートまたはジエ

チルカーボネートを用いることが好ましい。

本発明に適合する二価のフェノール類は一般式



式中、 R_1 は H 、 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキルまたは Cl のいずれかを示し、

A は $C_1 \sim C_{10}$ のアルキレン、 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキリデン、 $C_1 \sim C_{10}$ のシクロアルキレン、 $C_1 \sim C_{10}$ のシクロアルキリデン、もしくは $-O-$ または $-S-$ を示す、

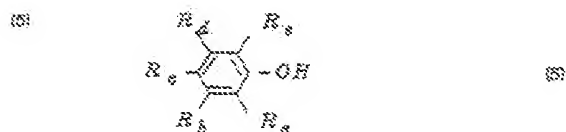
によつてあらわされる化合物である。

本発明の方法に適合する二価のフェノール類の例は：

2, 2'-ビス-(4'-ヒドロキシフェニル)-プロパン(ビスフェノールA)、2, 2'-ビス-(4'-ヒドロキシフェニル)-ブタンおよび

1, 1'-ビス-(4'-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキサンなどのシクロヘキシジフェニルアルカン類ならびにビス-(4'-ヒドロキシフェニル)-エーテルおよびビス-(4'-ヒドロキシフェニル)-サルファイドである。

本発明に適合する一価のフェノール類は一般式



式中、 $R_1 \sim R_3$ は、独立に H 、 CH_3 、エチル、シクロヘキシル、フェニルまたは Cl を示す、

によつてあらわされる。

本発明を実施するのに利用可能な一価のフェノール類には：フェノール、 o 、 m 、 p -クレゾール、 o 、 m 、 p -クロロフェノール、 o 、 m 、 p -メチルフェノール、2, 6-ジメチルフェノール、

ル、2,4-ジメチルフェノール、3-メチルフェノール、2,6-ジメチルフェノール、2,4,6-トリメチルフェノールなどがある。

有機メス化合物は、それぞれの場合反応物の全重量に対して、約0.001重量部〜約10重量部、好ましくは0.01重量部〜1重量部、の濃度で使用できる。

有機メス化合物の量は、好ましくは、生成するポリカーボネートの性質を換わさず、つまり反応生成物中に残るメスの含有量が0.5重量部を超えない、ように選定される。

本発明において添加される一価フェノールは、それぞれの場合に用いられる二価フェノール1モルあたり、約0.1〜1.0モル、好ましくは1〜5モル、の割合で使用できる。

ジアルキルカーボネートは通常、好ましくは用いる二価フェノール1モルあたり1.2〜1.0モ

ルの割合で、用いるのが望ましい。十分な反応速度が維持できるような範囲で、ジアルキルカーボネートを少量ずつ反応系に添加することが有利である。

この反応温度は、100〜250℃、好ましくは150〜200℃、の間の範囲である。

その圧力は1気圧であることが望ましいが、この反応の最終段階においては約0.001〜0.05mmHg、好ましくは約0.01〜0.1mmHg、の減圧にしておくべきでない。

好ましい実施方法においては、その反応混合物中に残るジアルキルカーボネートの量を容易に制御できるような長さ約2mのカラム中で、エステル交換反応混合物を、例えば100℃の、所望の反応温度に加熱し、もし必要なら不活性ガスの流れまたはアルコールと共沸する試薬の助けをかりて、反応混合物から蒸発する速度で、その頂上

部よりアルコールを分離する。

二価フェノールの量が基から理論的に計算される量のアルコールが分離された時点で、反応混合物中に残るジアルキルカーボネートとして、またはフェニルアルキルカーボネートまたはジフェニルエチルカーボネートの形あるいはオリゴマーのポリカーボネートのアルキルカーボネート末端基の形で結合した状態で存在する過剰のジアルキルカーボネートを、圧力を連続的に減少させながら、減圧下で蒸留によつて取り除く。

最後に、添加してあつた一価フェノールの全量を、段階的に反応温度を270℃まで上昇させ、同時に圧力を0.1mmHgないしは0.01mmHgまで減少させることによつて、とり除くと、ポリカーボネートの粘度が上昇してその分子量が増大したことを示す。

もう一つの実施方法においては、反応温度に保

たれている二価フェノールと一価フェノールと触媒の混合物の間をジアルキルカーボネートを通過させ、問題のアルコールとジアルキルカーボネートとの混合物をもし過剰ならカラムの頂上から分離させる。この操作は用いた二価フェノール量に対応する量のアルコールが分離されるまで継続される。過剰のジアルキルカーボネートと過剰の一価フェノールの除去および反応生成物の高分子化は前述の方法の場合と同様に行なわれる。

本発明による一価フェノールの同時使用の利点は、高い分子量が確実に達成される点と一価フェノールを添加しない場合よりもかなり短い時間で十分である点である。

本方法の生成物は、さらに公知の方法によつて非常に多様な性質のフィルム、シート、繊維および成型品などに加工することができる。

本発明を次の実施例によつてさらに説明するが、

これによつて何ら制限を受けるものではない。また、その実施例において、とくにことわりのない限り、すべての部とパーセントは質量によるものである。

実施例 1

直径5mmのガラス管をつめた高さ25cmの装置を鏡のようにした充満管をつめたカラムを使い、乾燥窒素を送りて攪拌しながら、ビスフェノールA45.6g(2モル)、フェノール37.6g(4モル)、ジエチルカーボネート70.8g(8モル)およびエチルメチルトリイソオクテレート1gとを加熱攪拌し、その間にカラムの温度から75〜80℃でエタノールをとり出す。28時間後には、内部の温度が最初の15.3℃から18.0℃に上昇した。反応温度を18.0℃に保てる速度でカラムの中央部からジエチルカーボネートを20時間滴下する。ジエチルカーボネート23.6g(2モル)

を必要とする。42時間の反応後エタノールの抽出が止まる。エタノール23.1g(2モル)を蒸留によつてとり出した。残留物を水浴ポンプにつなぐ。底部の温度が18.0℃の時に抽出物の温度が10.0℃を越えないように、圧力を徐々に(300mmHgから140mmHgに)減じる。20時間後、ジエチルカーボネートとエタノールよりなる抽出物43.0gを分離した。残留物の量は約9.2gである。

全部の残留物を残った100ccの丸底フラスコ中で乾燥窒素中100mmHgで、この残留物5.0gをはじめ10.0℃に加熱すると、フェノールの抽出が始まる。30分間で容量を25.0ccにする。抽出物量は1.21〜1.37gである。30分間で圧力を14mmHgに減じ、この状態で40分間待つ。0.03mmHgの圧力下で容量20.0ccから始めて4時間で27.0ccまで加熱し

て、反応を完了させる。この時点で反応生成物は大量結晶になつたので、ゆつくりとしか攪拌できない。

淡い色をして透明な結晶がポリ縮合反応の生成物である。残留物は量が2.27gあり、これからかなり強いフラメントをひくことができる。光散乱法によつて測定した分子量は36000である。

実施例 2

内部の温度が17.0℃である、ビスフェノールA22.8g(1モル)、フェノール23.6g(2.5モル)、ジエチルカーボネート30g(1モル)およびトリブトキシエチルメチルトリイソオクテレート0.5gよりなる溶液を25時間ジエチルカーボネート20.0gを過剰させ、その間にメタノールとジエチルカーボネートよりなる混合物が70mmの充満カラムの上から75〜80℃で抽出する。メタ

ノール2.4モルを分離(ガスクロマトグラフィーによる)した後、初めは内部の温度より少し上の温度で最終には18.0℃で、圧力を段階的に(400から100mmHgへ)減少させて、過剰のジエチルカーボネートを3時間で抽出する。残留物は4.62gの量である。

残留物5.0gを実施例1で述べたようにして、高分子量のポリカーボネートにする。実施例1の生成物と同様の性質を有する、淡色で透明なポリ縮合反応の生成物2.61gを得る。光散乱法で測定した分子量は39500である。

実施例 3 [D.D.-O.S.(ドイツ国特許公開)第2735062号によるフェノールを使用しない場合の比較例]

ビスフェノールA45.6g(2モル)、ジエチルカーボネート11.8g(1モル)、トリブトキシエチルメチルトリイソオクテレート2.0gと、乾

子等は1.289.0である。

特許出願人、バイエル・アクトエングゼルスシャフト

代 理 人 弁 理 士 小 田 島 平 吉



検視器を通して検視しながら、2mmの高さの充満
カラムを用いて加熱蒸発し、その筒頂上部から
75〜80℃でエタノールを取出す。反応の間に、
その底部の温度を155〜175℃に保つように
しながら、カラムの中央部よりジエチルカーボネ
ート25mlを加える。82時間後、エタノール
350mlを分離した。圧力を徐々に1.5mmHgに
下げながら、内部の温度175〜180℃で、キ
シレン、過剰のジエチルカーボネートおよび少量
のエタノールが溜出する。

この過程80%を例1と同様にして圧力を
段階的に下げながら1.7mmHgで250℃まで加
熱すると、4時間後に揮発性成分の溜出が停止し
た。0.03mmHg、270℃でさらに1時間加熱
後に反応が終了した。淡色で透明なガリ結合反応
の生成物29.2gを得。これからフィラメントを
ひくことができる。光折法によつて測定した分